

ЁМКОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ ДОПИРУЮЩИХ АТОМОВ

Войтеховский Ю.Л.¹, Степенщиков Д.Г.²

¹Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Voytekhovskiy_YuL@pers.spmi.ru

²Геологический институт КНЦ РАН, г. Анапты, stepen@geoksc.apatity.ru

Введение. Наноструктуры класса фуллеренов весьма распространены в природе. В кристаллических структурах они известны, например, в клатратных соединениях в виде пустот [Рипмеестер, Ратклиф, 1999], способных вмещать допирующие атомы. Таким образом, представляет интерес систематический расчёт объёмов внутренних полостей фуллеренов. Все их комбинаторные типы в диапазоне $C_{20} - C_{60}$ перечислены и охарактеризованы точечными группами симметрии в [Voytekhovsky, Stepenshchikov, 2001; Войтеховский, Степенщиков, 2002]. Их многообразие растёт с числом вершин быстрее, чем экспонента, а стабильности способствует высокая симметрия и как можно меньшее число контактирующих пентагонов [Kroto, 1987; Schmalz et al., 1988]. Поэтому в диапазонах $C_{62} - C_{70}$ и $C_{72} - C_{100}$ авторами перечислены и охарактеризованы точечными группами симметрии лишь фуллерены с парами, но без троек контактирующих пентагонов и, соответственно, во все без контактирующих пентагонов [Voytekhovsky, Stepenshchikov, 2002; Войтеховский, Степенщиков, 2003]. Более точный прогноз ёмкости требует расчёта метрических параметров структур. Но для всякого комбинаторного типа метрические реализации фуллерена могут широко варьировать. В статье предлагается усреднённый параметр, оценивающий объём полости фуллерена C_n как функцию числа вершин n . На втором шаге методами компьютерного моделирования изучено влияние метрических реализаций фуллеренов в ограничениях Бартелла.

Сферическая аппроксимация. Пусть a_m – ребро правильного m -угольника. Тогда его периметр, радиусы вписанной и описанной окружностей равны, соответственно:

$$P = m a_m, \quad r = a_m / 2 \operatorname{tg}(\pi/m) \quad \text{и} \quad R = a_m / 2 \sin(\pi/m).$$

Для любого m выполнено:

$$r < \rho < R,$$

где $\rho = P / 2\pi$ – радиус окружности длиной P .

Но $r / R \rightarrow 1$ при $m \rightarrow \infty$. Отсюда $\rho / r \rightarrow 1$ и $\rho / R \rightarrow 1$ при $m \rightarrow \infty$, то есть ρ служит одновременной оценкой для r и R .

Самые симметричные (и стабильные) фуллерены C_{60} (-3-5m) и C_{70} (-10m2) обычно характеризуются ра-

диусами вписанной и описанной сфер. Из сказанного выше следует идея использовать радиус γ равноплотной сферы для характеристики фуллерена C_n как «почти правильного» выпуклого полиэдра с двенадцатью 5-угольными и $n/2 - 10$ 6-угольными гранями. Рассмотрим фуллерен, вписанный в сферу. Тогда:

$$R^2 = r^2 + r_6^2,$$

где r и R – радиусы вписанной и описанной сфер и

$$r_6 = a / 2 \sin(\pi/6) = a$$

– радиус окружности, описанной вокруг 6-угольной грани с длиной ребра a . Тогда:

$$r / R = [1 - (a / R)^2]^{1/2} \rightarrow 1$$

так как $R \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow \infty$. То есть, γ есть асимптотическая оценка одновременно для r и R . Площади граней фуллерена равны:

$$S_m = m a^2 \operatorname{ctg}(\pi/m) / 4,$$

где $m = 5$ или 6 . Поэтому площадь поверхности фуллерена C_n равна:

$$S_{\text{ful}} = a^2 [15 \operatorname{ctg}(\pi/5) + 3 (n/2 - 10) \operatorname{ctg}(\pi/6) / 2].$$

Наконец, из соотношения $S_{\text{ful}} = 4\pi \gamma^2$ следует, что:

$$\gamma = a \{ [15 \operatorname{ctg}(\pi/5) + 3 (n/2 - 10) \operatorname{ctg}(\pi/6) / 2] / 4\pi \}^{1/2} \approx \approx a (0.103374 n - 0.424548)^{1/2} = a \varphi(n).$$

Из полученной формулы следует, что a есть масштабный параметр, тогда как $\varphi(n)$ определяет γ как нелинейную функцию от n (табл. 1).

Сравним наши результаты с литературными данными. Для идеального усечённого икосаэдра известно, что $R = 2.478 a$, $h_5 = 2.327 a$, $h_6 = 2.267 a$, где a , R , h_5 , h_6 – ребро, радиус описанной сферы и апофемы (расстояния от центра сферы до 5- и 6-угольных граней), соответственно. Наша оценка $\varphi(60) \approx 2.404$ хорошо соответствует этой модели. Для реального фуллерена C_{60} в статье [Haunmet, 1986] даны параметры: $a = 0.14$ и $R = 0.35$ nm. В статье [Елецкий, Смирнов, 1995] для того же фуллерена сообщается, что длины частично двойных и двойных связей $C=C$ равны 0.144 и 0.139 nm при $R = 0.357$ nm. Из нашей формулы следует, что $R = 0.346$ и 0.344 для $a = 0.144$ и 0.139 , соответственно. Таким образом, наша оценка близка

Таблица 1. Значения $\phi(n)$ для n от 60 до 100

n	j	n	j	n	j
60	2.403725	74	2.687960	88	2.944888
62	2.446352	76	2.726147	90	2.979784
64	2.488250	78	2.763806	92	3.014276
66	2.529454	80	2.800959	94	3.048378
68	2.569997	82	2.837626	96	3.082103
70	2.609910	84	2.873825	98	3.115462
72	2.649222	86	2.909573	100	3.148468

к идеальной модели и экспериментальным данным даже для небольшого $n = 60$. Следует ожидать, что с ростом n она будет ещё более точной.

Метрические реализации. При фиксированных комбинаторном типе фуллерен допускает разные метрические реализации, особенно при низких точечных группах симметрии. Но даже эти формы представляют интерес, поскольку возможны в качестве стабильных допированных структур и наноразмерных кристаллических пустот. В качестве метрической реализации авторами использована модель Бартелла [Дашевский, 1974]. Компьютерным моделированием найдено, что объём полости фуллерена C_n растёт с n , совершая колебания около средней величины (рис. 1). Но самые стабильные квази-сферические формы – не самые вместительные для допирующих атомов. Таковыми являются линейно вытянутые (тубулены) и уплощённые фуллерены, кривизна поверхности которых обусловлена расположением двенадцати 5-угольных граней.

Заключение. Получена формула для оценки объёма фуллерена C_n как функции от n , показывающая хорошее совпадение для реального C_{60} . Асимптотически для квази-сферических и потенциально стабильных фуллеренов оценка становится всё более точной. Геометрические реализации согласно модели

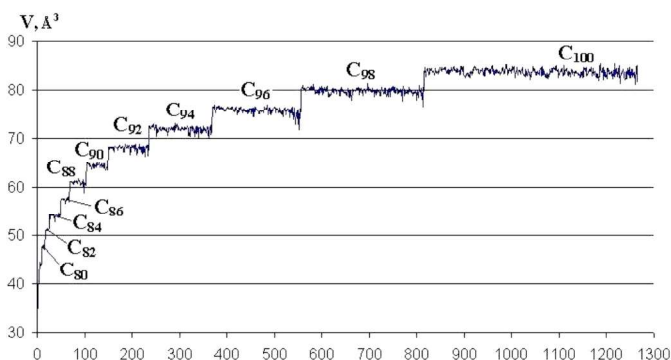


Рис. 1. Объёмы (V) полостей фуллеренов (C_n) в зависимости от числа атомов (n) в модели Бартелла. По горизонтальной оси – порядковые номера фуллеренов в каталоге [Войтеховский, Степенщиков, 2003]

Бартелла показали, что наиболее вместительные для допирующих атомов – не квази-сферические, а удлинённые (тубулены) и уплощённые фуллерены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$: каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2002. 55 с.
2. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены $C_{62} - C_{100}$: каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2003. 50 с.
3. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977-1009.
5. Рипмеестер Дж.А., Ратклиф К.И. Вклад спектроскопии ЯМР в исследование клатратов // Журнал структ. химии. 1999. Т. 40. № 5. С. 809-821.
6. Haymet A.D.J. Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C_{60} // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. P. 321-322.
7. Kroto H.W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 // Nature. 1987. Vol. 329. P. 529-531.
8. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P. 1113-1127.
9. Voytechovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. C_{20} to C_{60} fullerenes: combinatorial types and symmetries // Acta Cryst. 2001. A57. P. 736-738.
10. Voytechovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the spectrum of fullerenes // Acta Cryst. 2002. A58. P. 295-298.